

# Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы  
исследования и контроля**

**Physical methods  
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-37-42>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ОБРАЗЦАХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© **Михаил Александрович Горбовец, Петр Сергеевич Мараховский\*,  
Никита Николаевич Воробьев, Яков Михайлович Гуревич**

Всероссийский НИИ авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; \*e-mail: petr\_marakhovskiy@mail.ru

*Статья поступила 2 апреля 2022 г. Поступила после доработки 16 мая 2022 г.  
Принята к публикации 15 июня 2022 г.*

Изменения температуры стеклования полимеров зависят от условий ее определения. В работе представлены результаты исследования температурных полей в образцах полимерных материалов методом динамического механического анализа. Анализировали изменения температуры стеклования полимерной отливки ВСЭ-34 и профиля температур в полимерной матрице ЭД-20/ДАФС. Для коррекции результатов испытаний поправочной функцией использовали стандартные образцы плавления. Установлено, что наибольшее отклонение температуры наблюдается при измерениях в средах аргона и гелия со скоростями нагрева 1, 2,5 и 5 К/мин. Распределение температуры по образцу полимерной отливки крайне неоднородно. Разница между температурой в середине и на расстоянии 1/4 от края образца составляет 16 °С (среда — аргон, скорость — 5 К/мин). Кроме того, при скорости 1 К/мин отмечены аномально низкие значения показателя стеклования. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики и уточнения результатов испытаний в различных газовых средах, а также уменьшения их продолжительности.

**Ключевые слова:** температура стеклования; полимер; релаксационная спектроскопия; калибровка; инертная атмосфера.

## STUDY OF TEMPERATURE FIELDS IN SAMPLES OF POLYMER MATERIALS USING DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

© **Mikhail A. Gorbovets, Petr S. Marakhovskiy\*,  
Nikita N. Vorobyov, Yakov M. Gurevich**

All-Russian scientific research institute of aviation materials NRC “Kurchatov Institute” — VIAM, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; \*e-mail: petr\_marakhovskiy@mail.ru

*Received April 2, 2022. Revised May 16, 2022. Accepted June 15, 2022.*

The goal of the study is to reveal the dependence of the glass transition temperature on conditions of its determination. We present the results of studying temperature fields in the samples of polymer materials by the method of dynamic mechanical analysis. Changes in the glass transition temperature of the polymer casting VSE-34 and the temperature profile in the polymer matrix ED-20/DAFS were analyzed. Standard melting samples were used to correct the test results using the correction function. It is shown that the most significant temperature deviations are observed when measured in argon and helium media with heating rates of 1, 2, 5, and 5 K/min. The temperature distribution over the polymer casting sample is highly non-uniform. The difference between the temperature in the middle and at a distance of 1/4 from the edge of the sample equals 16°C (medium — argon, heating rate — 5 K/min). Moreover, at a heating rate of 1 K/min, abnormally low values of the glass transition index were marked. The results obtained

can be used to improve the measurement procedure, reduce test duration and refine the results of tests in various gaseous media.

**Keywords:** glass transition temperature; polymer; relaxation spectrometry; calibration; inert atmosphere.

## Введение

При анализе теплофизических свойств материалов применяют как стационарные, так и нестационарные методы исследований [1, 2]. Все эти методы относительные, и метрологическое обеспечение измерений определяется исключительно эталонной базой, которая имеет ограничения по температуре: 1800 К — для теплового расширения, 3000 — для теплоемкости, 1100 К — для теплопроводности высокопористых материалов (ГОСТ 8.018–2007, 8.176–85, 8.140–2009) [3].

Отметим, что нестационарные методы вследствие фиксации только скорости нагрева и средней температуры отнесения позволяют исключить определение тепловых потоков и учет теплопотерь. Кроме того, они снижают требования к тепловой защите образца от внешних воздействий. Однако расчетные уравнения теплопроводности оказываются более сложными (по сравнению со стационарными методами) и требуют строго обеспечения начальных и граничных условий эксперимента.

В приборе динамического механического анализа (ДМА) нагрузка образца осуществляется в условиях квазистационарного нагрева с одновременной фиксацией показателей жесткости образца и внутреннего трения.

В случае исследования полимеров возникают известные сложности в определении температуры отнесения, поскольку такие материалы характеризуются низкой теплопроводностью и в них могут формироваться значительные температурные градиенты, в том числе за счет саморазогрева. Специально разработанный образец из стеклопластика с индиевым стержнем позволяет вносить поправки по температуре, но только в определенном температурном интервале. Корректировка во всем температурном диапазоне испытаний не возможна (ГОСТ Р 56753–2015). В инструкции по эксплуатации на оборудование и методике поверки прибора регламентирующая процедура калибровки по температуре также отсутствует. Ранее при измерениях методом ДМА влияние температурной калибровки на температуру стеклования и температурный градиент не исследовали. Была проведена оценка влияния продувочного газа на температуру стеклования [4].

Цель работы — исследование температурного профиля по образцу материала и оценка его влияния на регистрируемые значения температуры стеклования.

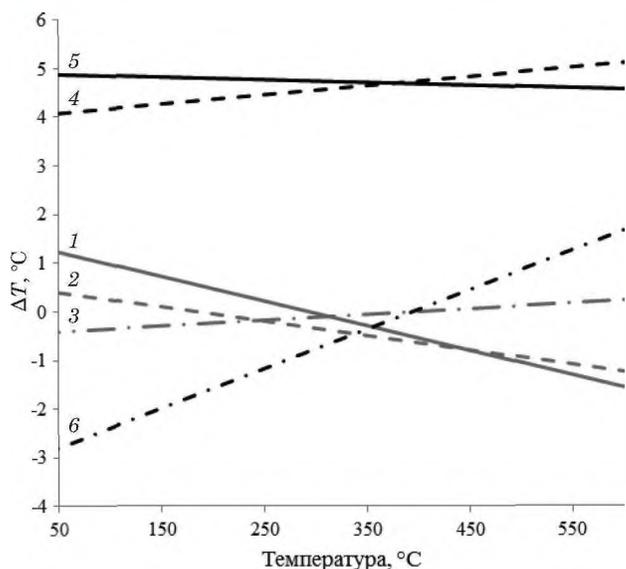
## Материалы, методика, оборудование

Для определения профиля температур в измерительной ячейке прибора применяли хромель-алюмелевые термопары типа ТХА с толщиной термоэлектриков 0,2 мм (ГОСТ Р 8.585–2001 ГСИ). Изоляцию термопреобразователей осуществляли при помощи фторопластовой оплетки. Контакт королек (диаметр — 0,75–0,83 мм) термопар с нагреваемыми поверхностями печи прибора DMA 242 обеспечивался с помощью термостойкого полиамидного скотча. Температуру на поверхности плоского нагревателя определяли в срединной плоскости образца.

Температуру в отвержденной полимерной отливке ЭД-20/ДАДФС контролировали с использованием термопар того же типа, заклеенных в срединной плоскости образца на расстояниях 1/4, 1/2 и 5/8 от торцевой поверхности. Прибором Termometr CENTER 309 фиксировали температуру каждой термопары (показания считывали через каждые 25 °С). Скорости нагрева и продувки аргоном составляли 5 К/мин и 43 мл/мин.

Температуру около термопары образца оценивали по температурам стандартных образцов (СО) плавления, размещенных между двумя пластинами стеклопластика СТП-97К. СО в виде кусочка фольги толщиной 2 мм помещали в срединной плоскости на 1/4 длины образца. В качестве СО использовали Ga (СО 2312–82, Ga марки Ga-99,9999, ТУ 48-4-350–84), In (СО 2313–82, In марки ИН-00, ГОСТ 10297–94), Sn (СО 2314–82, Sn марки ОВЧ-000, ГОСТ 860–75), Zn (СО 2315–82, Zn марки ЦВ, ГОСТ 3640–94).

Температуру стеклования отливки ВСЭ-34 (размер образца — 50 × 10 × 3 мм) — полимерной системы из модифицированной эпоксидиановой смолы и комплексной отверждающей системы дициандиамида-мочевина — определяли при нагреве со скоростями 1, 2,5 и 5 К/мин (максимальная динамическая нагрузка — 7 Н, амплитуда деформации — 10 мкм) в средах аргона и гелия с различными скоростями продувки [8]. Учитывая химическое строение композиции, можно предположить, что после отверждения в ней преимущественно будут формироваться связи типа C–C, C–N, N(R)–C(O)O.



**Рис. 1.** Отклонения от истинных значений температуры при скоростях нагрева 5, 2,5 и 1 К/мин в инертных атмосферах He (1 – 3) и Ar (4 – 6) соответственно

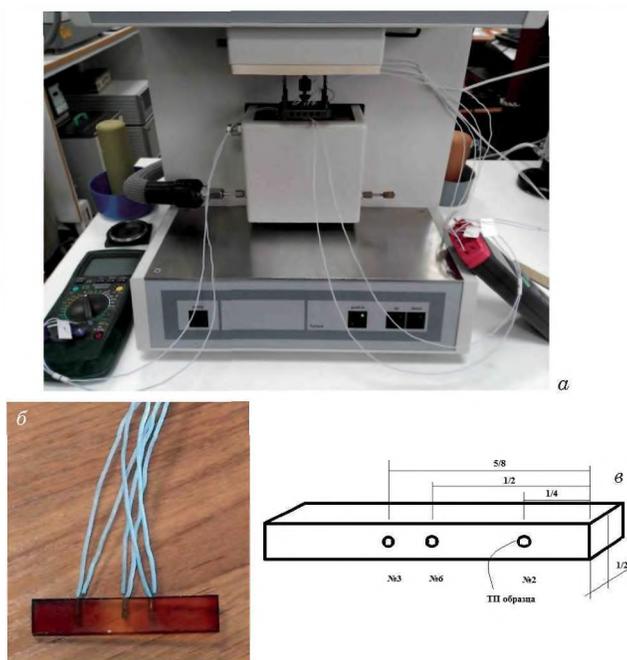
**Fig. 1.** Deviations from the true temperature values at heating a rate of 5, 2.5, and 1 K/min in an inert atmosphere of He (1 – 3) and Ar (4 – 6), respectively

**Обсуждение результатов**

Перед измерением температуры стеклования полимерной матрицы ВСЭ-34 при различных скоростях нагрева проводили калибровку прибора по температуре. Калибровка необходима для учета теплопотерь и градиента температур по образцу при продувке измерительной ячейки инертным газом, благодаря которому окисление материала сводится к минимуму.

Плавление регистрировали по изменению длины образца в заданном температурном интервале.

С помощью полученных результатов создавался файл температурной калибровки, содержащий поправочные коэффициенты  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  для измеряемой температуры (термопара рас-



**Рис. 2.** Установка DMA 242C (a), образец отливки полимерной матрицы с хромель-алюмелевыми термопарами (б) и схема укладки термопар (в)

**Fig. 2.** DMA 242C setup (a), a sample of polymer matrix casting with chromel-alumel thermocouples (b) and thermocouple laying scheme (c)

полагалась на расстоянии 0,5 мм от боковой грани образца).

В общем виде функцию температурной калибровки можно представить в виде:

$$f(T) = B_0 + B_1 T_{\text{test}} + B_2 T_{\text{test}}^2 \quad (1)$$

В таблице приведены константы поправочной функции, на рис. 1 — отклонения от истинных значений температуры при различных скоростях нагрева в инертных атмосферах.

Видно, что в среде аргона наибольшее отклонение наблюдается при скоростях нагрева 2,5 и 5 К/мин, в среде гелия — при 5 К/мин.

Константы поправочной функции при измерениях в разных средах

Constants of correction function for measurements in different environments

Среда	Скорости продувки и нагрева	Константы		
		$B_0$	$B_1$	$B_2$
Аргон	43 мл/мин, 5 К/мин	3984,4	188,4	0
	43 мл/мин, 2,5 К/мин	4901,8	-55,4	0
	43 мл/мин, 1 К/мин	-3205,2	812,4	0
Гелий	70 мл/мин, 5 К/мин	1476,9	-505,2	0
	70 мл/мин, 2,5 К/мин	540,7	-295,8	0
	70 мл/мин, 1 К/мин	-471,0	117,5	0

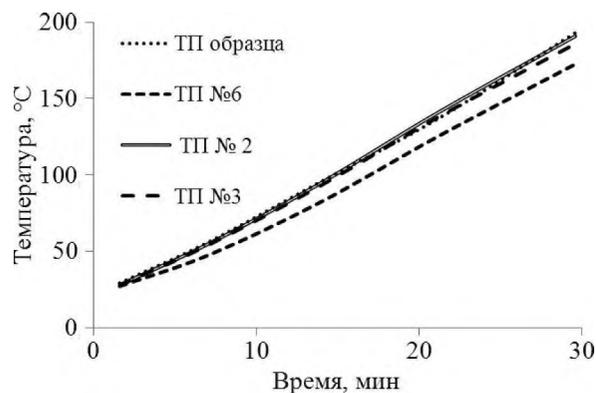


Рис. 3. Временные зависимости температуры в различных точках образца в установке DMA 242C

Fig. 3. Time dependences of the temperature at different points of the sample in a DMA 242C setup

На рис. 2 приведены схемы расположения термопар (ТП) и установки их в прибор DMA 242C. Изменения температуры во время нагрева материала в измерительной ячейке прибора фиксировали с помощью ТП образца, размещенной рядом с ТП № 2.

Получили, что показания ТП № 2, 3 и ТП образца близки по абсолютному значению (отличие составляет не более 4 °C). В случае ТП № 6 отличие в показаниях достигало 16 °C (рис. 3).

Значительные перепады температур, регистрируемые в определенной области, видимо, связаны с использованием индентора для передачи требуемой амплитудно-частотной характеристики при испытаниях. Поэтому именно в этой области можно было ожидать значительный отток тепла за счет создания теплового моста между охлаждаемым передатчиком силы и нагреваемым образцом.

Для густосшитых полимеров наблюдаются преимущественно  $\lambda$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходы, которые можно идентифицировать по данным анализа релаксационной спектромерии [9].

Температуру стеклования полимерной матрицы ВСЭ-34 определяли в средах аргона и гелия на частотах 1 и 10 Гц. При этом испытания проводили на одной полимерной отливке. Нагрев осуществляли до 170 °C для исключения возможного разрушения полимерной сетки и проявления неоднородности молекулярно-массового распределения. Контроль изменения массы (она оставалась неизменной) проводили до и после испытаний.

Заметим, что температуру стеклования определяют как по экстраполированному началу на зависимости динамического модуля упругости, так и по точке перегиба [6]. Ее также можно оценивать по пику модуля потерь или по первой

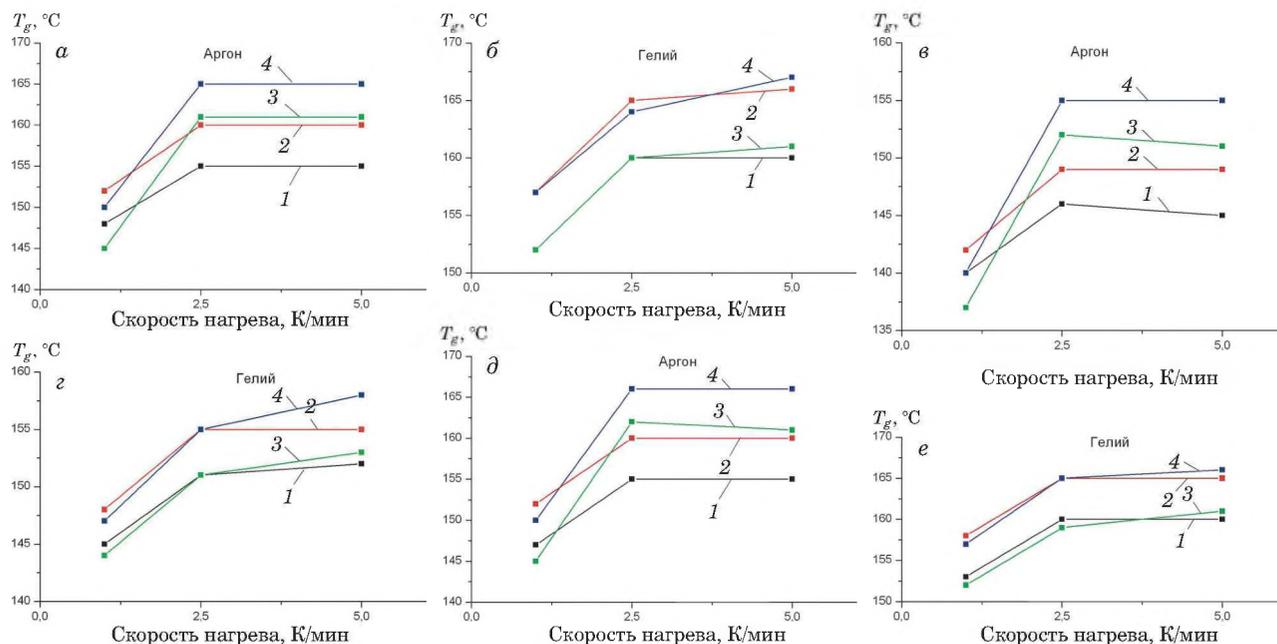


Рис. 4. Зависимости температуры стеклования  $T_g$  от скорости нагрева, полученные по ГОСТ Р 57739-2017 (а, б), ГОСТ Р 56753-2015 (в, г) и модулю потерь (д, е) (1, 2 — 1 и 10 Гц (без калибровки); 3, 4 — 1 и 10 Гц (с калибровкой))

Fig. 4. Dependences of the glass transition temperature  $T_g$  on the heating rate obtained according to GOST R 57739-2017 (a, b), GOST R 56753 - 2015 (c, d), and the loss modulus (e, f) (1, 2 — 1 and 10 Hz (without calibration); 3, 4 — 1 and 10 Hz (with calibration))

производной от динамического модуля упругости по температуре [10 – 13].

Результаты определения температуры стеклования по различным методикам приведены на рис. 4.

Видно, что в средах аргона и гелия при скорости 1 К/мин температуры стеклования аномально низкие. Если вводить температурную поправку при испытаниях в среде аргона (скорости — 2,5 и 5 К/мин), то значения практически совпадут со значениями, полученными в среде гелия при тех же скоростях. Природа значительных отклонений при измерении на скорости 1 К/мин требует дальнейшего анализа.

На рис. 5 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости и модуля потерь в среде аргона. Дополнительный пик на кривой модуля потерь (155 °С) можно связать с подвижностью уретановых групп в макромолекуле полимерной матрицы ВСЭ-34.

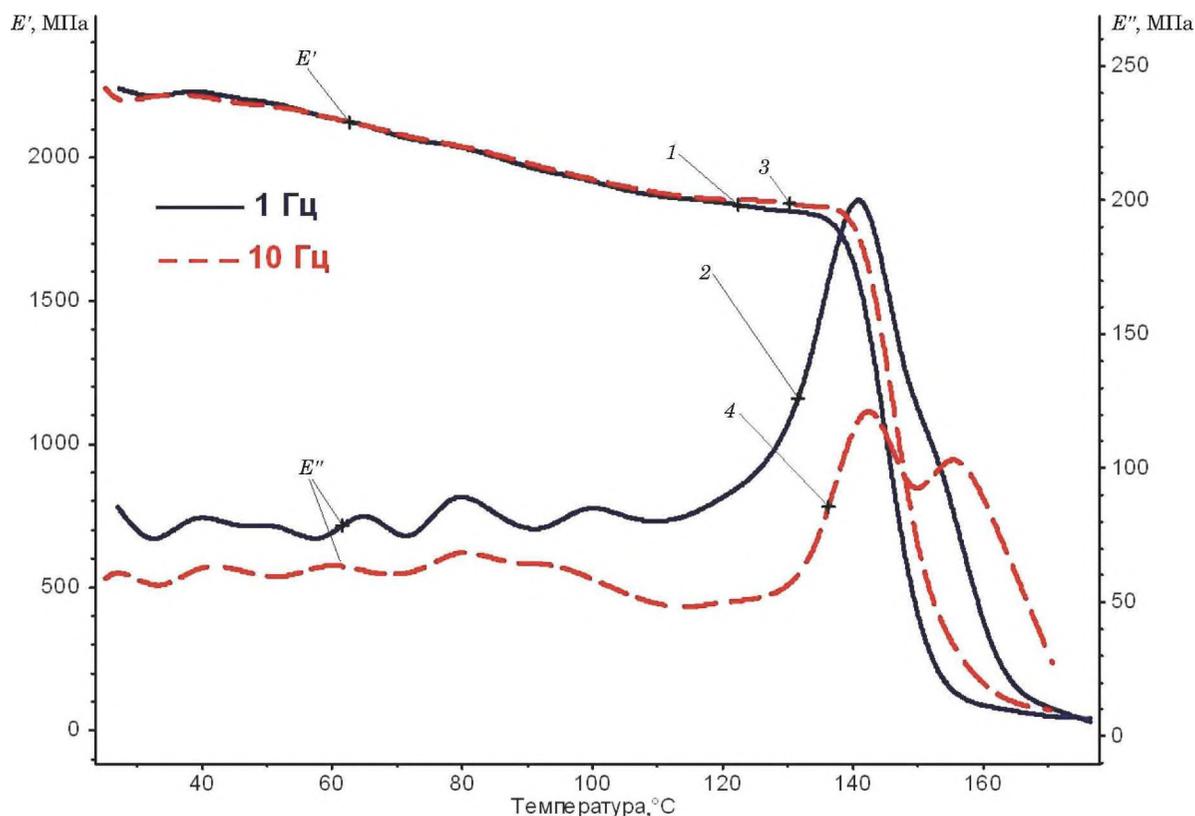
## Заключение

Таким образом, исследования изменения температуры стеклования и профиля температур в образце полимерной матрицы ВСЭ-34 с помощью

хромель-алюмелевых термопар показали, что разница между температурой в середине и на расстоянии на 1/4 от края образца составляет 16 °С (среда — аргон, скорость нагрева — 5 К/мин), наименьший градиент температур наблюдается на расстоянии 1/4 от края образца. Анализ изменения поправочных коэффициентов для коррекции результатов температурных испытаний в различных средах выявил, что наименьшие значения поправочной функции реализуются в среде аргона при нагреве образца со скоростью 2,5 К/мин. В случае неиспользования поправки температурной программы разница между измеряемыми температурами стеклования в средах гелия и аргона составляет 5 – 6 °С.

## Финансирование

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1 «Фундаментально-ориентированные исследования». «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [5 – 7] с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.



**Рис. 5.** Температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  (1, 3) и модуля потерь  $E''$  (2, 4) в среде аргона при частотах 1 и 10 Гц соответственно

**Fig. 5.** Temperature dependences of the dynamic modulus of elasticity  $E'$  (1, 3) and the loss modulus  $E''$  (2, 4) in argon atmosphere at a frequency of 1 and 10 Hz, respectively

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Осипова В. А.** Экспериментальное исследование процессов теплообмена. — М.: Энергия, 1969. — 392 с.
2. **Пономарев С. В., Мищенко С. В., Дивин А. Г., Вертоградский В. А., Чуриков А. А.** Теоретические и практические основы теплофизических измерений. — М.: Физматлит, 2008. — 408 с.
3. **Платунов Е. С., Баранов И. В., Буравой С. Е., Курепин В. В.** Теплофизические измерения: учеб. пособие. — СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. — 738 с.
4. **Шимкин А. А.** Влияние продувочного газа на температуру стеклования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. № 11. Т. 80. С. 40 – 43.
5. **Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения / Деформация и разрушение материалов. 2010. № 11. С. 19 – 27.
6. **Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине / Деформация и разрушение материалов. 2010. № 12. С. 40 – 46.
7. **Каблов Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
8. **Коваль Т. В., Велигодский И. М., Громова А. А.** Исследование пластифицирующего влияния влаги на свойства ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-34 после 5 лет экспозиции в различных климатических зонах / Труды ВИАМ. 2021. № 9. Ст. 11. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116
9. **Бартенев Г. М., Бартенева А. Г.** Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия, 1992. — 384 с.
10. **Каблов Е. Н., Лаптев А. Б., Прокопенко А. Н., Гуляев А. И.** Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным воздействием статической нагрузки и климата (обзор) / Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4. С. 70 – 80. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80
11. **Старцев В. О., Молоков М. В., Постнов В. И., Старостина И. В.** Оценка влияния климатического воздействия на свойства стеклопластика марки ВПС-53К / Известия Самарского научного центра РАН. 2017. Т. 19. № 4(2). С. 220 – 228.
12. **Славин А. В., Старцев О. В.** Свойства стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия / Труды ВИАМ. 2018. № 9. Ст. 8. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82
13. **Колобков А. С.** Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) / Труды ВИАМ. 2020. № 7. Ст. 5. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-67-38-44

## REFERENCES

1. **Osipova V. A.** Experimental study of heat transfer processes. — Moscow: Énergiya, 1969. — 392 p. [in Russian].
2. **Ponomarev S. V., Mishchenko S. V., Divin A. G., Vertogradsky V. A., Churikov A. A.** Theoretical and practical foundations of thermophysical measurements. — Moscow: Fizmatlit, 2008. — 408 p. [in Russian].
3. **Platunov E. S., Baranov I. V., Buravov S. E., Kurepin V. V.** Thermophysical measurements: textbook. the manual. — St. Petersburg: SPbGUNiPT, 2010. — 738 p. [in Russian].
4. **Shimkin A. A.** The influence of purge gas on the glass transition temperature / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 11. P. 40 – 43 [in Russian].
5. **Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.** Climatic aging of composite materials for aviation purposes. I. Aging mechanisms / Deform. Razrush. Mater. 2010. N 11. P. 19 – 27 [in Russian].
6. **Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.** Climatic aging of composite materials for aviation purposes. II. Relaxation of initial structural disequilibrium and gradient of properties in thickness / Deform. Razrush. Mater. 2010. N 12. P. 40 – 46 [in Russian].
7. **Kablov E. N.** Innovative developments of FSUE “VIAM” SSC RF on the implementation of “Strategic directions for the development of materials and technologies of their processing for the period up to 2030” / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
8. **Koval T. V., Veligodsky I. M., Gromova A. A.** Investigation of the plasticizing effect of moisture on the properties of PCM based on the epoxy binder VSE-34 after 5 years of exposure in various climatic zones / Tr. VIAM. 2021. N 9. Art. 11 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116
9. **Bartenev G. M., Barteneva A. G.** Relaxation properties of polymers. — Moscow: Khimiya, 1992. — 384 p. [in Russian].
10. **Kablov E. N., Laptev A. B., Prokopenko A. N., Gulyaev A. I.** Relaxation of polymer composite materials under prolonged exposure to static load and climate (review) / Aviats. Mater. Tekhnol. Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2021. N 4. P. 70 – 80 [in Russian]. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80
11. **Startsev V. O., Molokov M. V., Postnov V. I., Starostina I. V.** Assessment of the influence of climatic effects on the properties of fiberglass of the VPS-53K brand / Izv. Samar. NTs RAN. 2017. Vol. 19. N 4(2). P. 220 – 228 [in Russian].
12. **Slavin A. V., Startsev O. V.** Properties of fiberglass and carbon fiber plastics at an early stage of climatic impact / Tr. VIAM. 2018. N 9. Art. 8 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82
13. **Kolobkov A. S.** Polymer composite materials for various aircraft structures (review) / Tr. VIAM. 2020. N 7. Art. 5 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-67-38-44